

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-321312

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

H01M 10/40

(21)Application number : 07-150844

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1995

(72)Inventor : JINNO MARUO  
UEHARA MAYUMI  
SAKURAI ATSUSHI  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance storage characteristics.

CONSTITUTION: 1-20vol.% specific additive is added to a nonaqueous electrolyte prepared by dissolving lithium trifluoromethane sulfonate or lithium hexafluorophosphate in a solvent containing at least one high dielectric constant solvent selected from the group comprising ethylene carbonate, propylene carbonate, and butylene carbonate. The additive reacts with lithium or the like to form a film on the surface of a negative electrode, the film makes the reaction of the negative electrode with the nonaqueous electrolyte difficult to occur, and thereby self discharge hardly occur even when a battery is stored for a long time.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-321312

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 6/16			H 0 1 M 6/16	A
10/40			10/40	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-150844

(22) 出願日 平成7年(1995)5月24日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 上原 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 桜井 敦志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【構成】 エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の高誘電率溶媒を含有する溶媒にトリフルオロメタンスルホン酸リチウム又はヘキサフルオロリン酸リチウムを溶かしてなる非水電解液に、特定の添加剤が1~20体積%添加されている。

【効果】 添加剤がリチウムなどと反応して負極の表面に被膜を形成し、この被膜が負極と非水電解液の反応を起りにくくするので、長期間保存した場合でも自己放電が起りにくい。このため、本発明電池は、保存特性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムを活性物質とする負極と、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の高誘電率溶媒を含有する溶媒にトリフルオロメタンスルホン酸リチウム又はヘキサフルオロリン酸リチウムを溶かしてなる非水電解液と、セパレータとを備える非水電解液電池であって、前記非水電解液が、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、アニリン、トリメチルヒドロキシルアミン、1-ジメチルアミノ-2-メトキシエタン、アセトニトリル、アクリロニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロエタン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、イソキサゾール、3, 5-ジメチルイソキサゾール、3-メチル-2-オキサゾリドン、1, 2, 3-オキサジアゾール、N-メチルモルホリン、ジメチルスルフィド、エチルメチルスルフィド、2-メチルチオフェン、1-ブタンチオール、ベンゼンチオール、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ブタジエンスルホン、3-メチルスルホレン、1, 4-チオキサン、フェノキサチン、1, 4-チアジン、チオモルホリン、ピリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホネート及びジメチルスルフィナイトよりなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を1~20体積%含有することを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】前記非水電解液がさらに1, 2-ジメトキシエタンを含有する請求項1記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液電池に係わり、詳しくは非水電解液電池の保存特性を改善することを目的とした、非水電解液の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウムを活性物質とする負極を備える非水電解液電池が、正極の活性物質を適宜選定することにより高容量化が可能なることから注目されている。

【0003】ところで、リチウムを活性物質とする負極としては、金属リチウム、リチウム合金、炭素材料などが提案されている。

【0004】しかしながら、これらの負極材料は一般に保存中に非水電解液と反応し易く、このためリチウムを負極の活性物質とする非水電解液電池には、長期間保存すると自己放電により放電容量が著しく減少するという問題がある。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされ

たものであって、その目的とするところは、負極と非水電解液との反応に起因する自己放電を抑制することにより、優れた保存特性を有する非水電解液電池を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（本発明電池）は、正極と、リチウムを活性物質とする負極と、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の高誘電率溶媒にトリフルオロメタンスルホン酸リチウム又はヘキサフルオロリン酸リチウムを溶かしてなる非水電解液と、セパレータとを備える非水電解液電池であって、前記非水電解液が、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、アニリン、トリメチルヒドロキシルアミン、1-ジメチルアミノ-2-メトキシエタン、アセトニトリル、アクリロニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロエタン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、イソキサゾール、3, 5-ジメチルイソキサゾール、3-メチル-2-オキサゾリドン、1, 2, 3-オキサジアゾール、N-メチルモルホリン、ジメチルスルフィド、エチルメチルスルフィド、2-メチルチオフェン、1-ブタンチオール、ベンゼンチオール、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ブタジエンスルホン、3-メチルスルホレン、1, 4-チオキサン、フェノキサチン、1, 4-チアジン、チオモルホリン、ピリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホネート及びジメチルスルフィナイトよりなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を1~20体積%含有する。

【0007】本発明電池の非水電解液は特定の添加剤を1~20体積%含有する。添加剤含有率がこの範囲を外れると、保存特性が向上しにくくなる。

【0008】非水電解液の溶媒として、上記高誘電率溶媒に1, 2-ジメトキシエタンを加えた混合溶媒を使用すれば、保存特性をさらに改善することができる。その場合の高誘電率溶媒と1, 2-ジメトキシエタンとの好適な含有比は、体積比で3:7~7:3の範囲である。

【0009】リチウムを活性物質とする負極の具体例としては、リチウム合金（リチウム・アルミニウム合金、リチウム・鉛合金、リチウム・錫合金など）、金属酸化物（ $LiNb_2O_5$  など）又は炭素材料（黒鉛、コークス、有機物焼成体など）を負極材料に使用したものが挙げられる。

【0010】本発明は、特定の負極と特定の非水電解液とを備える非水電解液電池の保存特性を改善するべく、



溶媒組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:2-トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:1-トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:ヘキサフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4
EC:DME:3-トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:1,4-トリフルオロベンゼン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:7,8-ジフルオロオクタン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:1,4-トリフルオロベンゼン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:1,3-ジフルオロ-2-イソプロピルベンゼン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	3
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	3
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4

[0018]

\* \* [表3]

溶媒組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC	= 100	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	18
EC:トリフルオロエチレン	= 95:5	(本発明電池 Y)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5

[0019]

※ ※ [表4]

溶媒組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	19
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
PC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16
PC:DME:トリフルオロエチレン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	14
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiPF <sub>6</sub>	21
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiPF <sub>6</sub>	5
PC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiPF <sub>6</sub>	18
PC:DME:トリフルオロエチレン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiPF <sub>6</sub>	5
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiPF <sub>6</sub>	16
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiPF <sub>6</sub>	4

[0020]

★ ★ [表5]

溶媒組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC:PC:DME	= 1:1:1	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	14
EC:PC:DME:トリフルオロエチレン	= 32:32:32:4	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4
EC:EC:DME	= 1:1:1	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	13
EC:EC:DME:トリフルオロエチレン	= 32:32:32:4	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4
PC:EC:DME	= 1:1:1	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	13
PC:EC:DME:トリフルオロエチレン	= 32:32:32:4	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4

[0021]

☆40☆ [表6]

添加剤組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 49.95:49.95:0.1	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	13
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 49.75:49.75:0.5	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	12
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 49.5:49.5:1	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 45:45:10	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 40:40:20	(本発明電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5
EC:DME:トリフルオロエチレン	= 35:35:30	(比較電池)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	18

[0022] [電池の組立] 以上の正極、負極及び非水電解液を用いて種々の扁平型の非水電解液電池を組み立てた (電池寸法: 直径 20.0 mm、厚さ 2.5 mm 50 。

m)。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先の非水電解液を含浸させ

【0023】〔各電池の自己放電率〕各電池の電池組立直後の25°Cでの放電容量C1及び80°Cで二箇月保存した後の25°Cでの放電容量C2を求めて、各電池の保存後の自己放電率を、下式により算出した。放電容量C1、C2は、全て1kΩの定抵抗で放電して求めたものである。結果を先の表1～表6に示す。なお、表中、ECはエチレンカーボネートを、PCはプロピレンカーボネートを、BCは、ブチレンカーボネートを、またDMEは1, 2-ジメトキシエタンを、それぞれ表す。

【0024】

$$\text{自己放電率}(\%) = (1 - C2/C1) \times 100$$

【0025】表1～表5に示すように、特定の添加剤を含有する非水電解液（添加剤含有率はいずれも5体積%）を使用した本発明電池は、添加剤を含有しない溶媒及び溶質が同じ非水電解液を使用した比較電池に比べて、自己放電率が低い。このことから、非水電解液に特定の添加剤を含有させることにより、保存特性に優れた

非水電解液電池が得られることが分かる。

【0026】また、表1中の本発明電池Xが、表3中の本発明電池Yに比べて自己放電率が低いことから、高率放電溶媒と1, 2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を使用することにより、より一層保存特性に優れた非水電解液電池が得られることが分かる。

【0027】さらに、表6に示すように、添加剤含有率を1～20体積%とした場合は、自己放電率が5%と極めて低いのに対して、添加剤含有率がこの範囲を外れると自己放電率が高くなる。このことから、非水電解液の添加剤含有率を1～20体積%の範囲に規制する必要があることが分かる。

【0028】

【発明の効果】添加剤がリチウムなどと反応して負極の表面に被膜を形成し、この被膜が負極と非水電解液の反応を起りにくくするので、長期間保存した場合でも自己放電が起りにくい。このため、本発明電池は、保存特性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内